# Beiträge

zur

# Kenntnis der seltenen Erden des Cerits.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)**

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Hermann Roelig**

aus München.

---

**München 1898.**

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

# Beiträge

zur

# Kenntnis der seltenen Erden des Cerits.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)**

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Hermann Roelig**

aus München.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

**München 1898.**

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0033

*Meiner lieben Mutter*

*in*

*dankbarer Verehrung gewidmet.*

Die vorliegende Arbeit entstand unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Muthmann. Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer für ihre gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

## Einleitung.

Bei der Trennung der Ceritmetalle also von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym spielt bekanntlich die Löslichkeit gewisser Salze eine grosse Rolle. So wird z. B. nach Bunsens[1]) Vorschlag das Lanthan von den übrigen Erden in der Weise getrennt, dass die wasserfreien Sulfate in Eiswasser eingetragen werden und die Lösung langsam auf 30° erwärmt wird, es soll sich dabei reines, wasserhaltiges Lanthansulfat abscheiden, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben. Das Cer wird am besten gereinigt durch wiederholtes Umkristallisieren des Ceriammoniumnitrates und die Spaltung des Didyms in Neodym und Praseodym gelang bekanntlich nur durch fortgesetztes Umkristallisieren der Ammoniumdoppelnitrate. In den angeführten Fällen beruht die Trennung also auf der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Salze und es scheint, dass die Methode des Umkristallisierens bei seltenen Erden im allgemeinen am schnellsten zu einer Trennung führt. Um sicher zu gehen und die Methode beurteilen zu können, ist jedoch ein eingehendes Studium und möglichst vollkommene Kenntnis der Löslichkeitserscheinungen bei den betreffenden Salzen unbedingtes Erfordernis. Man sollte, bevor man eine solche

[1]) P. A. 155, 378.

Trennungsmethode versucht, zunächst die Löslichkeit des Salzgemisches und wenn irgend möglich, auch diejenige der Einzelsalze kennen; je grösser die Löslichkeitsdifferenzen sind, um so schneller wird man zum Ziele gelangen, und eine mittlere Löslichkeit erleichtert das Umkristallisieren ungemein.

Leider ist es nun mit unseren Kenntnissen in dieser Beziehung noch recht schlecht bestellt und glaubte ich daher eine Lücke in der Chemie der Ceriterden auszufüllen, indem ich Löslichkeitsbestimmungen von den in möglichst reinem Zustande gewonnenen Salzen der Erden ausführte, die zur Auffindung bequemerer Trennungsmethoden der vier Erden des Cerits führen sollten. Die Untersuchung wurde mit den Sulfaten der genannten Körper in rein wässriger Lösung ausgeführt und ist es mir in der That gelungen, einige wichtige Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Isolierung namentlich von Lanthan und Neodym bequemere Methoden liefern.

Man kann bei Untersuchungen, wie die vorliegende, nur dann auf verständliche Resultate rechnen, wenn man sich stets dabei die von Willard Gibbs aufgestellte und nach ihm benannte Phasenregel vor Augen hält. Dieselbe setzt uns in den Stand, die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den verschiedenen Phasen eines heterogenen Komplexes mit grosser Sicherheit aufzufinden; indem sie darlegt, inwieweit die Existenzfähigkeit der Phasen-Funktion von Temperatur und Druck ist. Unter Phase versteht man bekanntlich einen Teil des Komplexes, welcher auf mechanischem Wege entfernt werden kann. Unter einem heterogenen Komplex versteht man eine Ge-

samtheit von Körpern, welche thermodynamisch in gesetzmässiger Beziehung zu einander stehen.

Einer der einfachsten Komplexe ist z. B. eine Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf oder in Berührung mit dem entsprechenden festen Körper, also z. B. Wasser mit Dampf und Wasser mit Eis. Ein solcher Komplex ist charakterisiert durch Druck und Temperatur. Einer jeden Temperatur entspricht eine andere Tension des Wasserdampfes und umgekehrt, sowie jedem verschiedenen Druck ein verschiedener Schmelzpunkt des in Berührung mit flüssigem Wasser befindlichen Eises. In beiden Fällen haben wir einen Stoff Wasser in zwei Phasen, „Wasser und Dampf“ respektive „Wasser und Eis“; und die Phasenregel besagt, dass in diesem Falle unendlich viele Gleichgewichtsbedingungen vorhanden sind und zwar in der Weise, dass jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht und umgekehrt.

Sind 3 Phasen vorhanden, so ist Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temperatur und einem Druck vorhanden, bei $0^0$ und 4,5 mm Druck. Nur bei dieser bestimmten Temperatur und diesem bestimmten Druck können flüssiges Wasser, Eis und Wasserdampf neben einander existieren. Im allgemeinen besagt die Phasenregel, dass Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck vorhanden ist, wenn n-Stoffe in $(n+2)$ Phasen vorhanden sind. Liegen $(n+1)$ Phasen vor, so ist Gleichgewicht bei unendlich vielen Temperaturen und unendlich vielen Drucken möglich, während bei Gegenwart von n-Phasen das Gleichgewicht ein unvollständiges ist. Man kann diese Regel nun auch anwenden auf Sy-

steme, bestehend aus einer beliebigen Anzahl von Stoffen, wobei weiter nichts vorausgesetzt ist, als dass die Phasen thermodynamisch zu einander in Beziehung stehen. Dies ist z. B. der Fall bei einer Salzlösung, festem Salz und Wasserdampf. In diesem Falle ist die Zahl der Stoffe zwei, diejenige der Phasen drei. Wir haben also hier wieder den Fall vollständigen Gleichgewichtes bei allen Temperaturen derart, dass jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht. Gesättigte Kochsalzlözung in Berührung mit festem Kochsalz zeigt bei bestimmter Temperatur z. B. bei $0^0$ eine ganz bestimmte Zusammensetzung und eine bestimmte Tension. Erhöht man die Temperatur, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung und damit auch die Tension derselben.

Eine Lösung kann gesättigt sein nur in Bezug auf einen festen Körper, mit dem sie in Berührung ist. Zwei Bodenkörper koëxistieren bei einer ganz bestimmten Temperatur und diese Temperatur ist die Umwandlungstemperatur.

Diese wichtigen Folgerungen aus Gibbs Phasenregel werde ich im Laufe der Arbeit an der Hand der untersuchten Beispiele noch weiter erörtern, zunächst möchte ich die verschiedenen Methoden anführen, die ich eingeschlagen habe, um die einzelnen Erden in möglichst reinem Zustande darzustellen.

## Darstellung des Materials.

### I. Cerosulfat.

Als Ausgangsmaterial dienten mir 15 kg Cerit, der aus Riddarhytten in Schweden bezogen war. Derselbe wurde in freiem Feuer geglüht, entsprechend zerkleinert und mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen und zwar in der Weise, dass auf 1 kg Mineralpulver 1 kg Säure in Anwendung kam. Fast zur Trockne verdampft, trennt man hierauf durch Eingiessen von Wasser die Chloride von der abgeschiedenen Kieselsäure, fällt aus saurer Lösung mit Oxalsäure, verglüht und löst das rotbraune Oxydgemenge in Salpetersäure auf. Dann wurde Ammoniumnitrat in geringem Ueberschusse zugesetzt, bis zur völligen Lösung erhitzt und das in prachtvollen, orangeroten Kristallen ausgefallene Ceriammoniumnitrat zehnmal in der Weise umkristallisiert, dass das mit einer Pukalschen Thonzelle trocken gesaugte Salz in wenig heissem Wasser gelöst und dann mit konzentrierter Salpetersäure gefällt wurde.

Nach früheren Untersuchungen namentlich von B. Brauner[1]) durfte ich annehmen, dass das so erhaltene Produkt frei von Lanthan und Didym war. Eine Methode kleine Lanthenmengen nachzuweisen existiert ja leider nicht, die Methode der Spektralanalyse versagt, wenn der Lanthangehalt unter einen

[1]) Mon.-Hefte 3; 6. 785.

gewissen Prozentsatz sinkt. Das Spektrum dieses Ceroammonsalzes, nach Lecocque de Boibeaudran mit einem Apparat von 3 Prismen untersucht, zeigte keine Lanthanlinien mehr.

Eine Titration des Cers in dem sehr fein kristallinisch abgeschiedenen, unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehenden Salze ergab die Formel $Ce(NO_3)_4\ 2\,NH_4NO_3 + H_2O$. Das Salz wurde in Jodkaliumlösung eingetragen und das ausgeschiedene Jod schnell mit Thiosulfatlösung titriert. 0.4723 gr verbrauchten 8.05 ccm einer Lösung vom Sauerstofftiter 0.000839; mithin gefunden 30.42% $CeO_2$; für obige Formel berechnet 30.41%. Holzmann[1]) fand $1^1/_2$ Moleküle $H_2O$ (berechnet 29.92% $CeO_2$); wahrscheinlich war der von ihm untersuchte Körper nicht ganz frei von anhängender Feuchtigkeit. Von einer direkten Wasserbestimmung, die wegen des Ammoniaks sehr schwierig ist, wurde abgesehen.

Nach dem Reduzieren der Ceriverbindung durch Kochen mit Alkohol, wobei die Salzlösung vorübergehend purpurrot wird, resultierte eine völlig farblose Flüssigkeit, die selbst in 8 ccm dicker Schicht keine Absorptionslinien mehr zeigte. Diese Lösung wurde mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat in einem Nickeltiegel verglüht; das erhaltene Dioxyd war völlig weiss, auch ein Beweis für die Abwesenheit von Didymerden, die bekanntlich, selbst wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, dem Oxyde eine fleischrote bis ziegelrote Farbe erteilen. Das so erhaltene Cerdioxyd ist ein ausserordentlich beständiger Körper. Er ist, wie

[1]) Journ. prat. 84; 79.

bereits erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur rein weiss, wird beim Erhitzen vorübergehend citronengelb und beim Erkalten wieder weiss. Er wird im Wasserstoffstrom auch bei beginnender Gelbglut nicht reduziert; die verschiedenen Angaben in der Literatur, nach denen $Ce_2O_3$ dargestellt werden könne durch Glühen von $CeO_2$ im Wasserstoffstrom sind entschieden unrichtig. Cerdioxyd wird nicht verändert beim Kochen mit Salpetersäure, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure oder Alkohol; dagegen reduziert angesäuerte Jodkaliumlösung beim Kochen langsam unter Abscheidung von Jod.

Die Ueberführung von Cerdioxyd in Cerosulfat geschieht am besten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzen des orangeroten in der Hitze rotbraunen Cerisulfates auf 600°. Es bleibt schliesslich rein weisses $Ce_2(SO_4)_3$, das beim Eintragen in Wasser unter Schütteln sich völlig klar auflöst. Dieses Produkt wurde bei den zu beschreibenden Löslichkeitsbestimmungen verwendet.

Die aus rein wässriger Lösung entstehenden

## Hydrate des Cerosulfates.

In der Literatur[1]) finden sich Angaben über nicht weniger als fünf verschiedene Hydrate des Cerosulfates, das Salz soll mit 5, 6, 8, 9 und 12 Molekülen $H_2O$ kristallisieren können. Von diesen konnte ich indessen nur 3 erhalten, bei meinen zahlreichen Versuchen, die ich angestellt, konnte ich niemals Salze mit 6 und 9 beobachten.

[1]) Dammers Handbuch III, 20.

Die Nichtexistenz dieser beiden Hydrate will ich natürlich nicht mit voller Sicherheit behaupten, es ist möglich, dass sie aus schwefelsaurer Lösung von bestimmtem Säuregehalt entstehen; jedenfalls erhält man sie aus Wasser bei Anwendung reinen Cerosulfates nicht. Andererseits möchte ich die Vermutung aussprechen, dass dieses Salz nur dann mit 6 und 9 Wasser kristallisiert, wenn es noch mit erheblichen Mengen von Lanthan verunreinigt ist. Nur bei letzterem allein konnte ich Sulfate mit 6 und 9 Molekülen Wasser beobachten und ist es leicht möglich, dass bei Gegenwart von beiden Erden, das Lanthan, dessen Hydrate ohnehin bei niederer Temperatur entstehen, wie die des Cers, für den Wassergehalt bestimmend einwirkt.

1. Das Pentahydrat $Ce_2(SO_4)_3\,5H_2O$.

Dieser Körper bildet schöne, luftbeständige prismatische Kriställchen, welche regelmässig zu Büscheln vereinigt sind. Das System ist wahrscheinlich das monokline; sämtliche von mir beobachtete Kristalle waren Zwillinge; unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols erscheint nämlich jedes Prisma der Länge nach in zwei Hälften geteilt, von denen jede verschieden auslöscht und zwar in der Weise, dass die Auslöschungsrichtungen symmetrisch schief zur Längsaxe stehen. Oft kommt es auch vor, dass die Zwillingsgrenze unregelmässig im Kristall verläuft, ähnlich wie bei den wohlbekannten Quarzzwillingen. Die Analyse wurde in diesem, wie in allen folgenden Fällen in der Weise ausgeführt, dass das Salz im Schwefelbade, also bei 440°, erhitzt und der Wasser-

verlust bestimmt wurde. Schwefelsäure geht bei dieser Temperatur nach Brauners[1]) eingehenden Versuchen bekanntlich nicht verloren.

Analyse:

0.4790 gr. Substanz verloren 0.0645 gr. $H_2O$ = 13.46%
0.5830 gr. „ „ 0.0790 gr. „ = 13.55%
berechnet für $5\,H_2N$ = 13.67 $H_2O$.

Das Pentahydrat entsteht immer in neutraler Lösung, wenn die Temperatur höher als 74° ist; man erhält es einfach durch Eindampfen verdünnter Lösungen auf dem Wasserbade. Andere Hydrate sind dem Salze, wenn es so dargestellt ist, nicht beigemengt.

2. Das Oktohydrat $Ce_2\,(SO_4)_3\,8\,H_2O$.

Lässt man Cerosulfatlösungen zwischen 30 und 74° eindunsten, so bilden sich schön glänzende rhombische Pyramiden. Dieses Hydrat ist des öfteren analysiert und von Marignac[2]) kristallographisch bestimmt worden. Es lassen sich mit Leichtigkeit Kristalle bis zu 1 ccm Durchmesser erzielen. Unter dem Mikroskope ist es charakterisiert durch seine Eigenschaft, immer in einzelnen Pyramiden zu kristallisieren, während das vorhergehende büschelförmige Aggregate bildet.

Analyse:

0.2835 gr. Substanz verloren 0.0555 gr. $H_2O$ = 19.57%
0.4545 gr. „ „ 0.0900 gr. „ = 19.80%
berechnet für $Ce_2\,(SO_4)_3\,8\,H_2O$ = 20.23%.

[1]) Mon. Hefte 6. 793.

[2]) Recherches sur les formes cristalles de quelques composés Chimiques (Genève 1855. S. 37.

Die Kristalle waren manchmal etwas trübe, einige ganz durchsichtige wurden zur Schwefelsäure und Cer-Bestimmung benützt.

| Gefunden: | | berechnet für $8\,H_2O$: |
|---|---|---|
| $Ce_2O_3$ | 45.90 | 46.07 |
| $SO_3$ | 34.01 | 33.71 |

Man findet leicht etwas Wasser zu wenig, wohl infolge des Trübewerdens der Kristalle an der Luft.

3. Das Dodekahydrat $Ce_2(SO_4)_3\,12\,H_2O$.

Bringt man reine Cerosulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zur Verdunstung, so scheiden sich zuerst meist die Pyramiden mit $8\,H_2O$ aus, oft sieht man aber neben diesen noch merkwürdige Bildungen, welche ganz genau so aussehen, wie Schimmelpilzkolonien. Diese aus ganz feinen Kristallfäden bestehenden Formen sind das Dodekahydrat. Dasselbe ist bis jetzt nur von Jolin[1]) beobachtet worden, er beschreibt es als „asbestartige Nadeln", doch trifft dies nicht ganz zu, denn die einzelnen Kriställchen sind noch feiner als Asbestkristalle, sie erreichen meist noch nicht $^1/_{25}$ des Durchmessers von einem Menschenhaar. Sehr bequem erhält man diese Form in folgender Weise: Wasserfreies Cerosulfat wird unter fleissigem Schütteln in Eiswasser eingetragen, und zwar können 100 Teile Wasser 40, ja nach Brauner's[2]) Angaben bis zu 60 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ aufnehmen. Hat man 20 Gewichtsteile Salz auf 100 Teile Wasser gelöst und fährt mit dem Eintragen und Schütteln fort, so bemerkt man über kurz oder lang,

[1]) Bl. (2) 21. 534.

[2]) Journ. chem. soc. 53. 357.

wie die Flüssigkeit plötzlich zu opalisieren anfängt; es ist dies das Zeichen für den Beginn der Ausscheidung des Dodekahydrates. Man stellt dann das Gefäss in Eis und wartet etwa 15 Minuten; die Flüssigkeit ist dann völlig angefüllt mit den beschriebenen feinen Haaren und erstarrt zu einem kristallinischen Magma. Der Körper wurde sorgfältig abgepresst und analysiert.

Analyse:

0.3445 gr. Substanz verloren 0.09555 gr. $H_2O = 27.72\%$
berechnet für $Ce_2(SO_4)_3\ 12\ H_2O = 27.55\%\ H_2O$.

Löslichkeitsbestimmungen.

Es wäre in vorliegendem Falle, wo drei Hydrate existieren, durchaus sinnlos, von Löslichkeit des Cerosulfates schlechthin zu sprechen; neben der Temperatur muss man noch angeben, welches Hydrat als Bodenkörper vorhanden war. Geschieht dies nicht, so ist es unmöglich auf richtige Resultate rechnen zu können. Bei der praktischen Ausführung ist es vor allem wichtig, genau darauf zu achten, dass sich am Boden der zu analysierenden Lösung nicht zwei verschiedene Hydrate befinden. Man hätte dann, (wenn nicht zufällig die Temperatur mit dem Umwandlungspunkte zusammentrifft) kein im Gleichgewicht befindliches System; beim Stehenlassen müsste sich das eine Hydrat in das andere, bei der betreffenden Temperatur stabile, umwandeln; und so lange dieser Prozess dauert, würde sich die Koncentration im einen oder anderen Sinne ändern. Die Ausdrücke „Löslichkeit“ und „gesättigte Lösung“ können sich nur beziehen auf Systeme, welche Konstanz von Temperatur und Druck vorausgesetzt,

sich unverändert halten. Selbstredend kann das Gleichgewicht auch ein labiles sein und wir werden sogleich Beispiele von solch labilen Gleichgewichten kennen lernen. Ich lasse nun zunächst die Resultate der Untersuchungen folgen.

### a) Das Pentahydrat.

Die Bestimmungen wurden folgendermassen durchgeführt:

In einen Thermostaten von 15 Liter Inhalt, in welchem die Temperatur leicht stundenlang auf 1° konstant gehalten werden könnte, wurde ein Becherglas mit destilliertem Wasser eingesenkt, und dann unter fortwährendem Rühren mit der bekannten Witt'schen Vorrichtung das, wie oben beschriebene, reine Pentahydrat eingetragen. Löste sich nichts mehr auf, so liess man absitzen, analysierte ca. 1 ccm der Flüssigkeit durch Eindunsten und Entwässern im Schwefelbad bis zur Gewichtskonstanz, setzte das Rühren noch eine halbe Stunde fort und untersuchte eine zweite Probe. Meistens gaben beide Proben fast genau dieselben Werte. Im ganzen führte ich fünf Bestimmungen aus.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 100° | 0.775 | 0.79 |
| 2 | 80° | 1.70 | 1.62 |
| 3 | 60° | 3.45 | 3.46 |
| 4 | 50° | 5.56 | 5.60 |
| 5 | 40° | 8.20 | 8.21 |

Die Löslichkeit nimmt also mit abnehmender Temperatur stark zu; sie ist bei 40° zehnmal so gross,

als bei 100°. Ueber 40° hinaus war es nicht mehr möglich eine Bestimmung auszuführen; die Umwandlung in das Oktohydrat erfolgte nach ganz kurzem Stehen.

### b) Das Oktohydrat.

Die Ausführung der Bestimmungen war dieselbe wie oben, es wurden sechs Punkte bestimmt.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Ce_2(S_4O)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 6 | 0° | 19.10 | 19.06 |
| 7 | 18° | 17.32 | 17.25 |
| 8 | 30° | 16.13 | 16.02 |
| 9 | 50° | 12.48 | 12.49 |
| 10 | 60° | 9.40 | 9.50 |
| 11 | 70° | 4.24 | 4.25 |

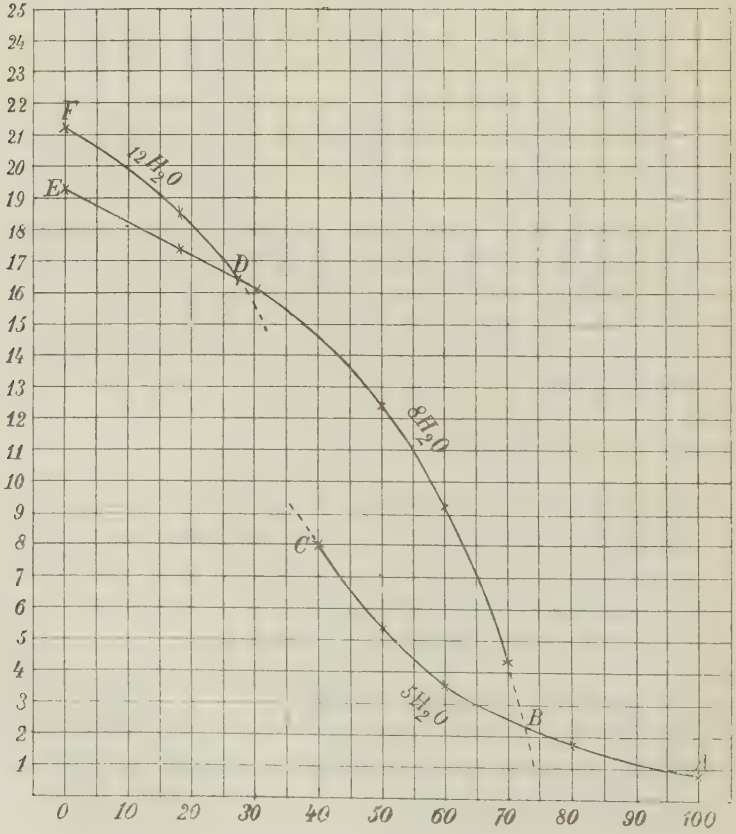
Auch hier findet starke Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur statt. Bei 80° geht die Umwandlung in das Pentahydrat derart schnell vor sich, dass es unmöglich war eine weitere Bestimmung auszuführen.

### c) Das Dodekahydrat.

Zur Löslichkeitsbestimmung dieses Hydrates wählte ich eine bei 0° vollkommen gesättigte Lösung von wasserfreiem Sulfat, aus der sich eben die ersten Kristallfäden des Dodekahydrates abzuscheiden begannen, liess wiederum unter Rühren eine Zeit lang stehen, wobei die Kristallausscheidung immer grösser wurde und analysierte schliesslich die über dem Bodenkörper stehende bei 0° mit dem Hydrate nun völlig gesättigte klare Lösung.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 12. | 0° | 21.40 | 21.38 |
| 13. | 18° | 18.44 | 18.51 |
| 14. | 25° | 16.22 | 16.30 |

Das Existenzgebiet dieses Hydrates liegt also nur bei verhältnismässig niederen Temperaturen. Schon oberhalb 25° findet Umwandlung in das Oktohydrat statt.



## Diskussion der Resultate.

Die beigedruckte Zeichnung möge eine Uebersicht geben über die erhaltenen Resultate; auf der Abscissenaxe sind, wie üblich, die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Zusammensetzung der Lösungen eingetragen. ABC ist die Löslichkeitskurve des Pentahydrates, BDE die Okto- und DF die des Dodekahydrates. Dass die Löslichkeitsverhältnisse der drei Hydrate völlig verschieden sind, ersieht man aus der Zeichnung auf den ersten Blick und könnte dieses Beispiel als neuer Beweis für den oben angeführten Satz gelten, wenn ein solcher nicht nach den vielen schönen Versuchen von Bakhuis-Roozeboom und von van't Hoff gänzlich unnötig wäre.

Wie man sieht, wird die Kurve BDE für das Oktohydrat zweimal geschnitten, bei B und bei D. Bei ersterem Punkte ist die Temperatur 74°; die Löslichkeit ist dieselbe für das Oktohydrat und Pentahydrat, die gesättigte Lösung enthält 2.4 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$. Nur an diesem Punkte können beide Hydrate in Berührung mit der Lösung nebeneinander existieren; erhöht man die Temperatur, so findet Umwandlung in das Pentahydrat unter gleichzeitiger Ausscheidung von Substanz statt; erniedrigt man sie, so entsteht das Oktohydrat unter Auflösung und man kommt in die Kurve BE hinein. Diese letztere Umwandlung muss stattfinden nur bei Gegenwart der rhombischen Kristalle des Hydrates mit 8 H O; sind solche nicht zugegen, so erhält man die Fortsetzung von AB, nämlich BC. Dieser Kurventeil ist besonders interessant, er zeigt uns ein labiles Gleichgewicht des Systemes: $Ce_2(SO_4)_3 . 5\,H_2O$, Lösung und

Dampf. Labil ist auf den sämtlichen Punkten der Linie das Gleichgewicht insofern, als das Eintragen der kleinsten Menge des Oktohydrates Umwandlung unter gleichzeitiger Auflösung hervorruft. Bei 50° kann man, wie ersichtlich, zwei gesättigte Lösungen von total verschiedenem Gehalt erzielen; das Oktohydrat ist bei dieser Temperatur mehr als doppelt so „leicht löslich" als das Pentahydrat.

Die Umwandlung des Pentahydrates in das Oktohydrat und umgekehrt, welche bei 72° vor sich geht, erfolgt nur sehr träge. Ich habe mehrfach versucht, diesen Punkt mit Hilfe des Dilatometers von van't Hoff festzustellen, jedoch ohne jeglichen Erfolg. Die Verwandlung erfolgt so langsam, dass selbst bei äusserst vorsichtigem Anwärmen ein Ausschlag am Instrumente nicht zu beobachten ist.

Dagegen gelingt es auf andere Weise diesen Punkt festzustellen; eine ca. 1%ige Lösung wurde in zwei Teile geteilt, und der eine bei 71°, der andere bei 75° unter Rühren eingedampft. Im ersteren Falle erschienen Pyramiden des Salzes mit $8\,H_2O$, im letzteren die Prismen des Pentahydrates. Der beste Beweis für den Umwandlungspunkt ist der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven.

Das Existenzgebiet des Dodekahydrates ist bei weitem beschränkter, als das der beiden anderen; daher kommt es auch, dass es lange übersehen und erst kürzlich von Jolin entdeckt wurde. Der Umwandlungspunkt liegt hier bei 27.5°; die Konzentration der Lösung ist $16.2\,Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile Wasser. Die Löslichkeitskurve für das Oktohydrat konnte bis 0° verfolgt werden; der Kurventeil DE entspricht

wieder einem labilen Gleichgewichte. Die Umwandlung in das Dodekahydrat erfolgt aber ganz ausserordentlich langsam; ich habe Lösungen, welche das Salz mit 8 $H_2O$ enthielten, mit dem Dodekahydrat versetzt und 14 Tage lang bei 10° stehen lassen, ohne dass völlige Umwandlung erfolgt wäre. Allerdings wächst in solchen Lösungen, und das ist wichtig, bei 10° nur das Dodekahydrat. Die Flüssigkeit erfüllt sich allmählich mit den weissen Kristallfäden, während die am Boden festsitzenden Pyramiden scheinbar weder wachsen, noch an Menge abnehmen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich mit an der Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle, die kompakten Pyramiden bieten der Flüssigkeit nur eine verhältnismässig kleine Oberfläche dar.

Dagegen erfolgt die Umwandlung des Dodekahydrates ganz glatt und kann thermometrisch verfolgt werden. Es muss in diesem Falle Wärme gebunden werden, wie beim Schmelzen des Eises. Den Versuch führt man am besten folgendermassen aus:

Ein mit einem Normalthermometer versehener Beckmann'scher Schmelzpunktapparat wird mit dem bei 0° erhaltenen Magma der Dodekahydratkristalle beschickt und in einen gleichfalls auf 0° gebrachten Thermostaten versenkt. Dann erhöht man die Temperatur ganz langsam und gleichmässig, indem man sowohl die Flüssigkeit im Thermostaten, als auch die Substanz im Beckmann'schen Apparat fortwährend umrührt. Das Thermometer stieg gleichmässig bis 28.5°, ging dann zurück auf 27.5°, blieb eine Zeit lang bei dieser Temperatur stehen, um dann weiter in die Höhe zu gehen. Als die Temperatur

auf 32° gestiegen war, wurde das Salz, das sich nun leicht zu Boden setzte, mikroskopisch untersucht; die ganze Menge war in rhombische Pyramiden umgewandelt.

Der Umwandlungspunkt liegt also bei 27.5°, während in der Figur die Kurven sich bei 27° schneiden: eine vorzügliche Uebereinstimmung, wenn man bedenkt, dass die beiden Zahlen nach völlig von einander verschiedenen Methoden erhalten wurden.

## Das Verhalten des wasserfreien Cerosulfates.

Das Anhydrid $Ce_2(SO_4)_3$ zeigt bei der Auflösung eine ganz auffallende Aehnlichkeit mit dem wasserfreien Thoriumsulfat, das von Bakhuis Roozeboom[1]) eingehend erforscht worden ist. Schon oben bei der Beschreibung des Dodekahydrates habe ich die dabei auftretenden Erscheinungen geschildert; trägt man die Substanz in Eiswasser ein unter Schütteln, so scheint die Löslichkeit eine unbegrenzte, bis plötzlich das Opalisieren sich zeigt und Dodekahydrat gebildet wird.

Die Ursache dieser merkwürdigen und wichtigen Erscheinung ist jedenfalls dieselbe, die Bakhuis Roozeboom für das $ThS_2O_8$ annimmt. Das System: gesättigte Lösung, Anhydrid, Dampf ist bei allen Temperaten zwischen 0—100° labil, und zwar in Bezug auf Hydrate, die in den angegebenen Grenzen erhalten werden; es ist ferner um so labiler, je höher die Temperatur ist, denn schon bei 20° gelingt es nicht mehr von dem Anhydrid überhaupt beträchtlichere Mengen zu lösen, ohne dass Hydratisierung eintritt.

Jedenfalls wird auch hier irgendwo oberhalb 100° ein Punkt existieren, an dem sich das Pentahydrat oder ein anderes, noch unbekanntes mit weniger Wasser, in das Anhydrid verwandelt, und von diesem Punkte ab würde man dann stabile Systeme in Berührung mit dem Anhydrid erhalten. Doch sind von mir der experimentellen Schwierigkeiten halber — ich hätte natürlich unter hohem Drucke arbeiten müssen — Versuche in dieser Richtung nicht angestellt worden.

Die Beziehungen der verschiedenen Hydrate des Cerosulfates zu den Hydraten der anderen Erden werde ich am Schlusse der Arbeit in einer Gesamtdiskussion der Resultate noch weiter auseinandersetzen und zunächst nun zur Reindarstellung des Lanthanmateriales übergehen.

## II. Lanthansulfat.

Zur Gewinnung von diesem Salze dienten teils die aus dem Cerit von der Cerdarstellung herrührenden Mutterlaugen, teils käufliches rohes Didymkarbonat, das als Abfallprodukt bei der Darstellung der Auerschen Gasglühstrumpffabrikation gewonnen wird. Dasselbe wurde mir von den H.H. Drossbach & Co. in Dresden mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit überlassen und spreche ich denselben an hiesiger Stelle nochmals meinen besten Dank aus.

Dasselbe bestand zum grössten Teile aus Cercarbonat, verhältnismässig wenig Didym- und Lanthansalzen und ausserdem waren noch Yttererden und nicht unbedeutende Mengen anderer, durch Oxalsäure nicht fällbarer Metalloxyde vorhanden. Das gelblich-

weiss gefärbte Pulver wurde zunächst gesiebt, im hessischen Tiegel stark geglüht, bis die Farbe rein rostbraun geworden und das Cer also in die höhere Oxydationsstufe übergeführt war. Der Rückstand wurde sodann mit konzentrierter roher Salpetersäure digeriert, in der sich Lanthan, Neodym und Praseodym, sowie die Yttererden auflösen, während der grösste Teil des Cers als basisches Cerinitrat, in Form einer schmierigen Masse zurückbleibt. Da der Niederschlag ausserordentlich schlecht filtriert, lässt man am besten ruhig absitzen, dekantiert öfters und nimmt die klare Flüssigkeit mittels Heber ab. Nun trägt man Ammoniumnitrat in die Flüssigkeit ein, und zwar ein Viertel von dem Gewichte der geglühten Oxyde und dampft nun so lange ein, bis sich eben Kristalle von gelbem Ceriammoniumnitrat abzuscheiden beginnen. Nach 24stündigem Stehen saugt man den, in Salpetersäure schwer löslichen, Kristallbrei mittels Pukal'scher Thonzelle von der Flüssigkeit ab. Es eignet sich diese Kristallisation, wie ich oben gezeigt habe, am besten zur Reindarstellung von Cerpräparaten. Zuweit darf man jedoch nicht eindampfen, da sich sonst in die rotgelben Kristalle des Ceriammoniumnitrates eingestreut, farblose Kristalle beimischen, die wesentlich aus Lanthandoppelsalz bestehen. Eine mit dem Ceriammoniumnitrat isomorphe Mischung der anderen Metalle existiert indessen nicht, sodass diese bei geeigneter Behandlung vollständig in der Mutterlauge bleiben.

Die völlige Entfernung des Cers aus dieser Mutterlauge nun ist eine sehr wichtige Aufgabe, die mir anfangs viel Schwierigkeit verursachte. Auer von

Welsbach[1]) hat die letzten Reste dieses Metalles bekanntlich nicht entfernt; dieselben fanden sich dann später in den Didym- und Yttriummutterlaugen und mussten mit Hilfe eines komplizierten basischen Verfahrens, das er nicht näher beschreibt, abgeschieden werden. Da das Cer dem Didym sehr hartnäckig anhaftet und eine Trennung durch Kristallisation unmöglich ist, so ist es immer besser die letzten Reste vor der Trennung von Lanthan und Didym zu entfernen.

Ein vorzügliches Mittel dazu bietet das Verhalten von Cerisalzlösungen gegen Zinkoxyd. Dieses fällt nämlich Lanthan und Didym nicht, wohl aber das Cer in der vierwertigen Form. Man kann dazu direkt die Lösung verwenden, welche nach Entfernung des Ceriammoniumnitrates übrig bleibt und also noch Cer in ziemlicher Menge enthält. Rührt man in diese Lösung Zinkoxyd ein und setzt ein geeignetes Oxydationsmittel zu — ich wählte das Kaliumpermanganat — so erfolgt quantitative Fällung des Cers nach der Formel:

$$3\,Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4\,ZnO + 6\,H_2O = MnO_2 + KNO_3 + 4\,Zn(NO_3)_2 + 3\,Ce(OH)_4$$

Die Lösung wird fast neutralisiert, unter Umrühren mit dem Witt'schen Rührer gesiebtes Zinkoxyd eingetragen und dann eine konzentrierte Lösung von Permanganat zugefügt, bis auch nach längerem Rühren die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Man thut gut dabei, gleich von vornherein eine genügende Menge von Zinkoxyd zuzufügen, da man sonst möglicherweise

[1]) Monatsheft f. Chemie. 6. 483.

die Fällung wiederholen muss. Der Niederschlag ist leicht abzufiltrieren, gut auszuwaschen und enthält nur Spuren von Didym und zwar beide Bestandteile desselben. Nimmt man Quecksilberoxyd statt des Zinkoxydes, so wird nach Winkler's[1]) Beobachtungen der grösste Teil des Didyms mitgefällt, jedenfalls ist Zinkoxyd, schon der grösseren Billigkeit wegen, vorzuziehen.

Die beschriebene Methode ist nach meinen Erfahrungen allen anderen bis jetzt angegebenen bei weitem vorzuziehen, da die Ausführung sauber und bequem ist und man die Entfernung des Cers vollkommen erreicht. Die Mosander'sche Chlormethode[2]) beruht darauf, dass die Erden mit Natronlauge als Hydroxyde gefällt werden und nun Chlor eingeleitet wird, wobei Cer als Superoxydhydrat gefällt bleibt, die anderen Erden dagegen als Chloride in Lösung gehen sollen. Ich habe diese Methode mehrfach probiert, dieselbe ist jedoch höchst unangenehm in der Ausführung, da man auf 1 kg Erden mindestens 20 Stunden lang Chlor einleiten muss und selbst dann nicht alles Cer fortbringt. Nun versuchte ich die Methode abzuändern und eine Acetatlösung der Erden mit Brom zu behandeln, aber mit demselben Erfolg. Der grösste Teil des Cers fällt als hellgelbes Superoxydhydrat aus, doch bleibt immer etwas in Lösung.

Zur Prüfung auf Cer verwendete ich folgende äusserst empfindliche Reaktion, die es noch gestattet, ganz geringe Mengen dieses Metalles nachzuweisen.

[1]) Journ. f. pr. Chemie 95, 410.

[2]) Ebenda 30, 267.

Die von Zink und Mangan befreiten Oxyde werden in Nitrate verwandelt, mit Natriumacetat und dann einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und aufgekocht. Es entsteht in allen Fällen ein Niederschlag, der bei Abwesenheit von Cer rein weiss aussieht, dagegen bei Anwesenheit auch nur der kleinsten Menge dieses Metalls bräunlich erscheint. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man noch 1 mgr. $Ce_2O_3$ in 15 ccm Flüssigkeit deutlich erkennen. Ist etwas mehr Cer zugegen, so bemerkt man dessen Anwesenheit schon beim Auflösen der durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in Salpetersäure; die Lösung ist dann gelblich und der über derselben beim Schütteln oder Auflösen der Oxyde entstehende Schaum schmutzig rostfarben, während er bei Abwesenheit von Cer rein weiss erscheinen muss.

Ist in dem Filtrat kein Cer mehr vorhanden, so versetzt man mit Essigsäure und entfernt das in Lösung gegangene Zink mit Schwefelwasserstoff. Dann wird mit Oxalsäure gefällt, die Oxalatmischung verglüht und wiederum in Nitrat übergeführt. Die Farbe der Oxyde ist nach völliger Entfernung des Cers schwarzbraun, während bei Gegenwart von Cer dieselben rostfarben aussehen.

### Entfernung der Yttererden

Die neutrale Nitratlösung wird solange mit feinst gepulvertem Kaliumsulfat gekocht, bis eine Probe der Lösung nach dem Erkalten und Filtrieren kein Didymspectrum mehr zeigte. Alles Lanthan und Didym geht dabei als Kaliumdoppelsulfat in den Niederschlag, während die Yttererden gelöst bleiben. Zwei

bis dreimalige Wiederholung genügt zur vollständigen Entfernung des Yttriums.

Die gefällten Doppelsulfate lösen sich kaum in Wasser: um sie wieder in Oxalate überzuführen, digerierte ich dieselben mit konzentrierter Oxalsäurelösung mehrere Stunden lang unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf. Die so gewonnenen Oxalate wurden wieder wie oben in Nitrate verwandelt. Urbain[1]) schlägt vor, die Doppelsulfate in Ammoniumacetat zu lösen, doch erfolgt die Lösung äusserst träge und ist bei Verarbeitung von grossen Quantitäten diese Methode nicht empfehlenswert.

Es bleibt nun nach Entfernung der Yttererden eine Lösung, welche nichts enthalten darf als Lanthan, Neodym und Praseodym und diese benützte ich zunächst zur Herstellung reinen Lanthansalzes.

Meine Trennungsmethode sützte sich zunächst auf das sogenannte basische Verfahren von Auer von Welsbach.[2]) Dieses besteht darin, dass man die vorliegenden Oxyde in zwei Hälften teilt, den einen Teil in Salpetersäure löst, den Rest der Oxyde mit dieser Lösung verreibt und längere Zeit erhitzt. Dann erfolgt Umsetzung in der Weise, dass das basischere Lanthan sich löst, während die weniger basischen Oxyde des Neodyms und Praseodyms in den Niederschlag gehen.

Diese Methode erfordert bei der Ausführung die grösste Aufmerksamkeit, die Oxyde müssen aufs feinste gepulvert sein und dann noch lange mit der Lösung

[1]) Bull. soc. chim. 15. 349. 1896.

[2]) Monatshefte 5. 508.

verrieben werden; auch ist das Verfahren natürlich mehrfach zu wiederholen.

Es gelang mir nun diesem Verfahren eine bequemere Form zu geben, welche besonders die Darstellung grösserer Mengen von reinen Lanthansalzen sehr erleichtert. Es stellte sich nämlich heraus, dass aus ziemlich konzentrierten, neutralen Nitratlösungen durch Magnesia zunächst alles Didym ausgefällt wird, und erst später das Lanthan dem Niederschlage sich beimengt.

Ein ähnliches Verfahren ist von Cleve[1]) empfohlen worden, welcher statt des Magnesiumoxydes reines Ammoniak zum Fällen verwendete. Man erhält jedoch mit letzterem Fällungsmittel einen kleisterähnlichen, sehr schwierig auszuwaschenden Niederschlag, und die Trennung ist bei weitem nicht so vollkommen, wie beim Fällen mit Magnesia.

Am besten rührt man die kochende Lösung mit einem Witt'schen Rührer heftig um und siebt dabei ganz fein zerteilte Magnesia usta ein. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird immer heller und zuletzt verschwinden Farbe und Absorptionsstreifen des Didyms vollkommen. Ist dieser Punkt erreicht — ich wählte den Moment, an welchem eine 10 cm dicke Schicht der Lösung keine Spur eines Absorptionsstreifens mehr aufwies — so filtriert man ab und fällt die Lösung nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammonium oxalat. Magnesium bleibt so in Lösung und man erhält ein tadelloses Lanthanpräparat, welches ein rein weisses Oxyd liefert. Aus saurer Lösung zu

[1]) Bull. soc. chim. 39. 151. (420).

fällen ist nicht ratsam, da das Lanthanoxalat in Salpetersäure ziemlich leicht, jedenfalls viel mehr löslich ist als Ceroxalat. Ich erhielt auf diese Weise bei nur einmaliger Behandlung auf 470 gr. der gemischten Oxyde 200 gr. völlig reines Lanthanoxyd. Bedingung ist also langsames Eintragen der Magnesia unter fortwährendem Rühren und Erwärmen.

### Löslichkeit von Lanthansulfat.

Durch Digerieren des Lanthanoxydes mit konzentrierter Schwefelsäure, Abrauchen derselben und längeres Erhitzen auf ca. 500° erhält man ein schneeweisses, wasserfreies Sulfat, welches, wie das Cerosulfat, in hohem Grade die Eigenschaft hat, sich in Eiswasser zu lösen. Die Löslichkeit scheint auch hier fast unbegrenzt zu sein; ich operierte im allgemeinen mit Flüssigkeiten, welche 15—20 Teile $La_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile Wasser enthielten. Lässt man die Lösungen bei 0° stehen, so scheiden sich über kurz oder lang nadelförmige Kristalle ab, und zwar fällt bei 0° etwa $^6/_7$ der Substanz aus. Die Nadeln enthalten neun Moleküle Kristallwasser. Jene eigentümliche Lösung ist also übersättigt in Bezug auf das Hydrat, ungesättigt in Bezug auf das Anhydrid. Erwärmt man eine solche Lösung auf 25°, so scheiden sich Kristallbüschel von an einem Punkte zusammengewachsenen Nadeln aus; das System ist das hexagonale, Kombination von Prisma und Pyramide. Die Abscheidung erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur steigt, bei konzentrierten Lösungen gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem kristallinischen Magma: doch entsteht bei allen Temperaturen nur das Enneahydrat.

Bunsen[1]) suchte auf Grund dieser Ausscheidung des Lanthans bei dieser verhältnismässig niederen Temperatur von 25° eine Trennungsmethode des Lanthans von den übrigen Erden ausführen zu können. Dieselbe gelingt jedoch nur bei einem verhältnismässig hohen Prozentgehalt des Lanthans und ausserdem enthält das ausgefallene Salz noch erhebliche Mengen von Didym, so dass es stets noch rötliche Farbe besitzt und ein langwieriges Umkristallisieren nötig macht.

In Berührung mit wässriger Lösung ist nur dieses Enneahydrat beständig und alle meine Versuche, unter diesen Bedingungen ein anderes Hydrat zu erhalten, waren erfolglos.

Allerdings existiert noch ein Hexahydrat, das man aus stark schwefelsaurer Lösung in ganz feinen Nadeln erhalten kann; dieses Hydrat wandelt sich aber in Berührung mit der wässrigen Lösung bei allen Temperaturen in das Enneahydrat um, so dass für meine Bestimmungen nur das letztere in Betracht kommen kann.

Die Analysen des bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Hydrates ergaben folgendes:

$La_2(SO_4)_3\,9\,H_2O$ berechnet 22.31 4%
gefunden bei 0° 22.55% 30° 22.46%

### Löslichkeitsbestimmungen.

Dieselben wurden wieder so ausgeführt, dass die Kristalle mit der im Thermostaten auf gleichmässiger Temperatur erhaltenen Lösung 3—6 Stunden gerührt

[1]) P. A. 155. 377.

und die Lösungen unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln analysiert wurden. Die Substanz wurde, um sie wasserfrei zu erhalten, im Schwefelbade bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Die Bestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $La_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 3.01 | 3.02 |
| 2 | 14° | 2.55 | 2.60 |
| 3 | 30° | 1.88 | 1.90 |
| 4 | 50° | 1.55 | 1.49 |
| 5 | 75° | 0.99 | 0.94 |
| 6 | 100° | 0.70 | 0.68 |

Die Resultate sind in beifolgender Figur in Kurve I verdeutlicht. Wie man sieht, verändert sich die Löslichkeit des Enneahydrates mit steigender Temperatur nur wenig; eine bei 0° gesättigte Lösung enthält 3%, eine bei 100° gesättigte 0,7% $La_2(SO_4)_3$. Die Substanz zeigt demnach abnehmende Löslichkeit mit steigenden Temperaturen, eine Eigenschaft, welche sie gemeinsam hat mit sämtlichen Sulfathydraten der Ceriterden, gleichzeitig wieviel Kristallwasser dieselben enthalten.

### III. Didymsulfat.

(Gemisch von Neodym- und Praseodymsulfat.)

Der Niederschlag, welcher bei der oben beschriebenen Lanthannitrat-Darstellung mit Magnesia erhalten wurde, bestand aus den Didymelementen, vermischt mit einigen Prozenten Lanthanhydroxyd, sowie nicht mit in Reaktion getretenem Magnesiumoxyd. Derselbe

wurde in Nitrat verwandelt und wiederum mit Magnesiumoxyd ausgefällt; aber diesmal nicht bis zum Verschwinden der Didymlinien, so dass das Mitausfallen von Lanthan vollkommen vermieden wurde. Diese Operation wurde zweimal wiederholt, dann durch Fällen mit Oxalsäure in saurer Lösung das Magnesium entfernt — auch zu diesem Zwecke war zweimaliges Fällen notwendig — und das Oxalat sodann, wie beim Lanthan angegeben, in das wasserfreie Sulfat verwandelt.

Das so hergestellte Salz enthielt schätzungsweise 30% Praseodym und 70% Neodymsulfat. Man kann die Mengen beider Salze approximativ ermitteln durch Vergleichen der Intensität der Absorptionsstreifen mit reinen Lösungen von bekanntem Gehalt. Ich löste zu diesem Zwecke gewöhnlich, um eine Vergleichsflüssigkeit zu erhalten, 1 g Oxyd in 1 ccm Salpetersäure, verdünnte mit Wasser auf 5 ccm und betrachtete nun das Absorptionsspektrum einer $1^1/_2$ ccm dicken Schicht. Bei einiger Uebung kann man so den Gehalt an Neodym und Praseodym auf 2—3% ermitteln.

Dieses Sulfatgemisch wurde nun, wie oben beschrieben, auf seine Löslichkeit untersucht. Auch hier beobachtete man, wie beim Cer und Lanthan, die ausserordentliche Löslichkeit des Anhydrides in Eiswasser. Durch langsames Eintragen unter fortwährendem Schütteln konnte ich bis zu 37% wasserfreies Salz in Lösung bringen; als diese Konzentration erreicht war, begannen sich Kristalle des Oktohydrates auszuscheiden, welche nach Marignac's[1]) Messungen

[1]) A. ch. (3) 27. 227. A. 71. 306 u. 88. 232.

merkwürdiger Weise mit den Kristallen des Cerosulfatoktohydrates nicht isomorph sind. Eine solche Lösung kann man nicht als eine gesättigte Lösung bezeichnen. Der Lösungsprozess des Sulfatanhydrides hört dann auf, wenn durch irgend einen Zufall die Bildung von Kristallen wasserhaltigen Salzes in der Flüssigkeit beginnt; von diesem Augenblicke ab nimmt dann der Salzgehalt der Lösung wieder ab. Das System „Sulfatanhydrid-Lösung" ist labil in Bezug auf das „Oktohydrat-Lösung", das heisst es findet Umwandlung des ersteren in das zweite statt, sobald ein Kristall des Oktohydrates sich bildet oder in die Flüssigkeit hineingeworfen wird. Ich konnte bei allen Temperaturen aus dem Gemische nur das Oktohydrat erhalten.

Nach Cleve[1]) entsteht beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Pentahydrat, das sich beim Abkühlen sofort in das Oktohydrat umwandelt. Es ist leicht möglich, dass sich ein solches Pentahydrat bildet, wenn das Sulfatgemisch reicher an Praseodym ist, als dies bei meinem Präparate der Fall war; denn wie wir später sehen werden, existiert ein Pentahydrat des Praseodymsulfates, nicht aber vom Neodymsalz. Jedenfalls konnte ich von der zur Untersuchung dienenden neodymreicheren Mischung kein Pentahydrat erhalten.

### Löslichkeitsbestimmungen.

Die bezüglichen Bestimmungen, welche ich mit dem Gemisch ausführte, stimmen überein mit den von

[1]) Bl. 43, 359.

Marignac[1]) angegebenen Zahlen und stelle ich meine Resultate mit den von Marignac gefundenen in folgender Tabelle zusammen:

| Nr. des Versuches | t. | Gew.-Teile $(Nd.\ Pr)_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ $Nd : Pr = 7 : 3$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | meine Zahlen: | | Marignac: |
| 1. | 0° | 14.2 | 14.3 | |
| 2. | 14° | 12.52 | 12.63 | |
| 3. | 19° | . . . | . . . | 11.7 |
| | 32° | 9.21 | 9.20 | |
| | 40° | . . . | . . . | 8.8 |
| | 50° | . . . | . . . | 6.5 |
| 4. | 54° | 6.35 | 6.10 | |
| 5. | 70° | 4.30 | 4.25 | |
| 6. | 100° | 2.30 | 2.20 | 1.6 |

Im allgemeinen besteht also zwischen meinen Versuchen und denen Marignac's gute Uebereinstimmung. Die Resultate werde ich weiter unten in Zusammenhang mit der Löslichkeit der Konstituenten diskutieren.

## IV. Praseodymsulfat.

Herr Professor Groth hatte die Liebenswürdigkeit, mir ein Praseodympräparat zu überlassen, das von Herrn W. Shapleigh in Gloncester City N. J. dargestellt worden war. Dasselbe bestand aus dem Ammondoppelnitrat und besass eine rein lauchgrüne Farbe. Die spectralanalytische Untersuchung zeigte, dass die Substanz keine Spur Neodym mehr enthielt; doch fanden sich darin unbedeutende Mengen — min-

[1]) A. 88, 242,

destens 20% — Lanthan vor. Dies stellte sich sofort heraus, als ich versuchte, die Löslichkeit des Sulfates zu bestimmen; aus der Lösung des Sulfatanhydrides in Eiswasser kristallisierten nämlich bei etwa 20° feine fast farblose Nadeln von $La_2(SO_4)_3 + 9\,H_2O$ aus.

Um dasselbe möglichst zu entfernen, benützte ich nacheinander das Verhalten gegen Magnesia und die Schwerlöslichkeit des Lanthansulfates in Wasser. Zunächst wurde in die Nitratlösung vorsichtig Magnesia eingetragen, bis gerade noch eine schwach grüne Färbung der Lösung zu konstatieren war; der Niederschlag dann nach bekannter Methode von Magnesium befreit, in Sulfat verwandelt, das Anhydrid desselben in Eiswasser gelöst, auf 20° erwärmt und die zuerst ausfallenden Kristalle entfernt. Letztere Behandlung wurde zweimal wiederholt. Leider verminderte sich durch diese Operation die Quantität des mir zur Verfügung stehenden Oxydes von 14 g auf 7.5 g, so dass ich von weiterer Behandlung absehen musste. Sicherlich waren die Spuren beigemengten Lanthans, wenn überhaupt noch solches vorhanden war, nur äusserst gering; denn bei den Kristallisationsversuchen wurde niemals, selbst nicht bei 0° die Bildung eines Enneahydrates beobachtet. [1])

Praseodymsulfat liefert drei Hydrate, ein Dodeka-, Okto- und ein Pentahydrat, von denen sich jedoch nur die beiden letzteren zu Löslichkeitsbestimmungen eigneten.

---

[1]) Die Prüfung auf Cer, nach der oben beim Lanthan angegebenen Methode, ergab völlige Abwesenheit dieses Metalles.

### a) Das Dodekahydrat

scheidet sich nur selten bei wenig über 0° liegenden Temperaturen ab und scheint nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles beständig zu sein. Es bildet äusserst feine, haarartige Kristallbüschel, welche genau wie die des Cerosulfatdodekahydrates aussehen. Dieselben sind bei Zimmertemperatur so labil, dass sie sich beim Uebertragen auf ein Objektglas schon in das Oktohydrat verwandeln.

### b) Das Oktohydrat

bildet prächtige sehr flächenreiche monosymmetrische Kristalle, die dem habitus nach isomorph sind mit dem des Dydymgemisches. Sie bilden sich leicht aus Lösungen in dem Temperaturintervalle von 0—80°:

Die Analyse dieses Hydrates ergab:

$Pr_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ berechnet 20.17% $H_2O$

gefunden: 19.96% und 19.91%.

Brauner[1]) hat kürzlich ebenfals ein Oktohydrat beschrieben und fand dabei Isomorphie mit Yttriumsulfat, also derselben Form, welche nach Marignac dem Didymsulfatoktohydrat zukommt.

### c) Das Pentahydrat.

Bezüglich des bei 90—100° entstehenden Hydrates weicht mein Befund von demjenigen Brauners etwas ab. Derselbe beschreibt nämlich ein Salz mit $6 H_2O$, während ich bei allen Wasserbestimmungen stets nur 5 Moleküle finden konnte. Man gewinnt es durch einfaches Einkochen einer ziemlich verdünnten Lösung,

[1]) Chem. News April 7. 98. 161.

es scheiden sich dann dicke Prismen ab von intensiv grüner Farbe. Unter dem Mikroskope wurde vielfach Zwillingsbildung beobachtet und es glichen überhaupt die Kristalle dem habitus nach so ausserordentlich dem Cerosulfatpentahydrate, dass ich beide für isomorph halte. Eine Analyse von zwei unter dem Mikroskope auf Einheitlichkeit geprüften Kristallisationen ergab:

$Pr_2(SO_4)_3\ 5H_2O$ berechnet 13.64 % $H_2O$
gefunden 13.77 % und 13.72 %.

Für ein Hexahydrat würden sich 15.93 % $H_2O$ berechnen.

### Löslichkeitsbestimmungen.

Die Umwandlungstemperatur des Oktohydrates in das Pentahydrat — also der Punkt, an dem die Löslichkeit beider die gleiche ist — dürfte nach dem Verlaufe der Löslichkeitskurven bei etwa 75° liegen. Bei 85° erfolgt die Umwandlung prompt und ist bequem zu beobachten; rührt man eine gesättigte Lösung des Oktohydrates in Berührung mit Bodenkörper bei dieser Temperatur heftig um, so trübt sich dieselbe zunächst unter Ausscheidung von feinen Nadeln des Pentahydrates. Dieses ist also bei 85° weniger löslich, als das Oktohydrat. Allmählich verwandeln sich dann auch die am Boden liegenden Kristalle glatt in die charakteristischen Nadeln des Pentahydrates. Lässt man wieder abkühlen, so tritt Rückverwandlung ein und schon nach Verlauf einer Stunde ist alles wieder in die Kristallform des Oktohydrates übergegangen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes:

1. $Pr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Pr_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 19.80 | 19.79 |
| 2 | 18° | 14.05 | 14.10 |
| 3 | 35° | 10.40 | 10.31 |
| 4 | 55° | 7.02 | 7.09 |
| 5 | 75° | 4.20 | 4.13 |

2. $Pr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O$.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Pr_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 6 | 85° | 1.60 | 1.50 |
| 7 | 90° | 1.35 | 1.45 |
| 8 | 95° | 1.00 | 1.02 |

## V. Neodymsulfat.

Auch von dem zweiten Bestandteile des alten Didyms, dem Neodym, lag zunächst ein amerikanisches Präparat von Shapleigh vor, das gewonnen war durch Umkristallisieren der Ammoniumdoppelnitrate. Das Absorptionsspektrum desselben wies eine ausserordentlich grosse Zahl von Linien auf. Neben den sehr intensiven Neodymlinien, welche von Auer von Welsbach angegeben wurden, waren auch noch schwach die Praseodymlinien zu sehen und in ganz konzentrierten Lösungen verschwommene Bänder in Rot und Violett, welche wahrscheinlich von einem Metalle der Erbingruppe herrührten. Brauner[1]), der offenbar dasselbe Präparat zur Verfügung hatte, kam zu ähnlichem Resultate, dieser schätzt den Praseodymgehalt auf 2.9%.

[1]) Chem. News April 7. 98. 161.

Lanthan und Cer waren in dem Präparate nicht nachzuweisen. Wegen der geringen Menge von Material musste ich von einer weiteren Fraktionierung absehen. Das Ammoniumnitratdoppelsalz verwandelte ich wiederum in Sulfat und bestimmte in analoger Weise wie oben die Löslichkeit desselben.

Es scheint nur ein Hydrat des Sulfates zu existieren, nämlich das Oktohydrat, welches isomorph ist mit dem oben beschriebenen Praseodymsalz von gleichem Wassergehalt.

Die Analyse ergab:

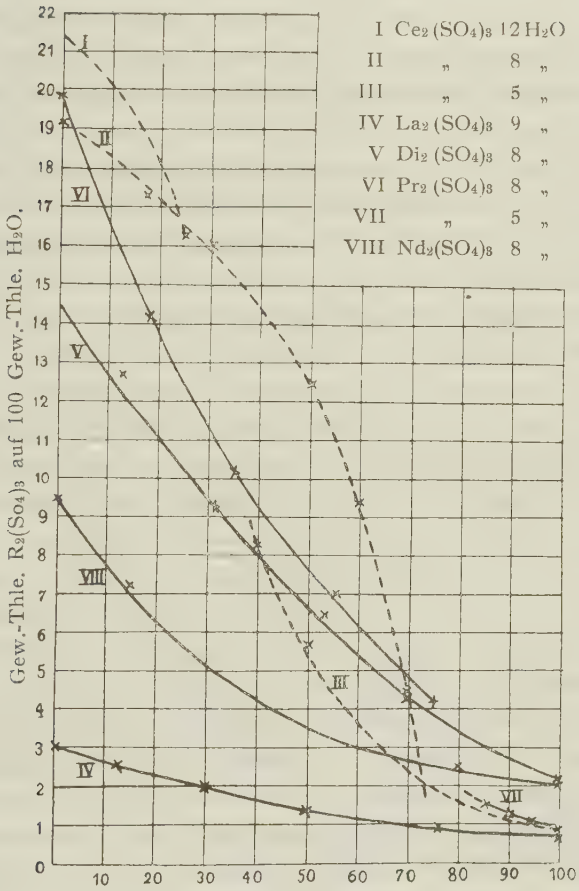
$Nd_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$ berechnet 20.02% $H_2O$

gefunden 19.89 und 20.10%.

Löslichkeitsbestimmungen.

| Nr. des Versuches | t | Gew.-Teile $Nd_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 9.41 | 9.50 |
| 2 | 16° | 7.20 | 7.05 |
| 3 | 30° | 5.07 | 5.04 |
| 4 | 50° | 3.64 | 3.72 |
| 5 | 80° | 2.68 | 2.70 |
| 6 | 100° | 2.30 | 2,21 |

## Diskussion der Resultate.




In beigedruckter Figur sind die gefundenen Löslichkeiten in ein Koordinatensystem eingezeichnet und zwar die Temperaturen als Abscissen, die Zusammensetzung der Lösungen als Ordinaten. Die punktierten Linien I—III bedeuten die vorne beim Cer gefundenen

Resultate, IV die Lanthan-, V die Didym-, VI und VII die Praseodym- und VIII die Neodym-Kurven.

Zunächst ersieht man auf den ersten Blick, dass das Verhalten der untersuchten Salze in Bezug auf Löslichkeit durchaus nicht so übereinstimmend ist, wie man dies früher wohl angenommen hat. Nach den Berichten früherer Forscher, welche quantitative Untersuchungen nicht angestellt, hätte man vermuten sollen, dass die Löslichkeitsdifferenzen nur ganz minimale sind und ich war daher erstaunt, Unterschiede zu finden, die z. B. viel grösser sind als bei Nickel und Cobalt.

Gemeinsam ist zunächst allen untersuchten Salzen die Eigenschaft, eine sehr hohe Löslichkeit des Anhydrides bei niederer Temperatur zu zeigen, welche nicht bestimmbar ist und deshalb auch im Diagramme fehlt. Der Grund für diese merkwürdige Eigenschaft, die auch das Thoriumsulfat zeigt, ist schon von Bakhuis-Roozeboom klargelegt worden, dessen Ausführungen auch für alle in dieser Abhandlung beschriebenen Körper Gültigkeit haben.

Weiter sinkt in allen Fällen die Löslichkeit mit steigender Temperatur, so dass aus einer gesättigten Lösung beim Erwärmen Abscheidung von Substanz erfolgt, ganz gleichgiltig, welches Metall und welches Hydrat vorliegt. Bei 100° nähern sich die Löslichkeiten in solchem Masse und werden so klein, dass eine Trennung durch Umkristallisieren bei dieser Temperatur nicht durchführbar wäre.

Das Cer zeigt beim Dodeka- und Oktohydrat eine auffallende Abweichung von den anderen Salzen. Die Löslichkeitskurve beider Hydrate ist nach oben

konvex, während diejenigen der übrigen Erden in umgekehrtem Sinne verlaufen.

Die grösste Aehnlichkeit in Bezug auf Hydratbildung und Löslichkeit der Sulfate besteht sicher zwischen Cer und Praseodym und man sollte daher auch einen analogen Verlauf der Kurven für das Oktohydrat erwarten. Das differente Verhalten rührt sicherlich daher, dass die Kristallform beider Hydrate völlig verschieden ist. Zweifellos liegt hier ein Fall von Isodimorphie vor, denn die rhombischen Kristalle des Cersulfatoktohydrates vermögen Praseodymsalz sehr wohl in isomorpher Mischung aufzunehmen.

Das Lanthansulfat zeigt in jeder Hinsicht die grösste Abweichung von den übrigen Salzen. Sein Oxyd ist das am meisten basische der vier Erden, es hydratisiert sich leicht mit heissem Wasser, ist als Hydroxyd in Wasser etwas löslich und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft. In trockenem Zustande ist es gegen Kohlensäure beständig, aus Ammoniumverbindungen macht es schon in der Kälte Ammoniak frei. Das Sulfat, im Wassergehalt von allen anderen abweichend, zeigt die geringste Löslichkeit und scheidet sich daher auch — besonders bei niederer Temperatur — immer zuerst ab und zwar bei hohem Gehalte in ziemlich reinem Zustande. Zur Reindarstellung von Lanthanpräparaten ist das oben angeführte Magnesiaverfahren allen anderen vorgeschlagenen Trennungsmethoden entschieden vorzuziehen.

Praseodymoxyd hydratisiert sich mit Wasser bei fortgesetztem Kochen nur langsam, die schwach alkalische Reaktion zeigt, dass das Hydroxyd nur wenig löslich ist; auf Neodymoxyd wirkt Wasser beim Kochen

kaum noch merklich ein. Bei einem Vergleich von Praseodym und Neodymsulfat fällt die ausserordentlich grosse Differenz in der Löslichkeit, besonders bei niederen Temperaturen, sofort ins Auge. Die gefundenen Werte für das Praseodymsalz sind im Durchschnitt doppelt so gross, wie die für das Neodymsulfat, das also bedeutend schwieriger löslich ist.

Es hat einen gewissen Reiz, die Eigenschaften verschiedener Gruppen von nahe verwandten Elementen miteinander zu vergleichen und man kann in vorliegendem Falle eine Parallele ziehen zwischen der Cer und der Eisengruppe. Praseodym wäre dann mit dem Cobalt, Neodym dagegen mit dem Nickel vergleichbar. Bei Cer und Eisen haben wir als gemeinsame Eigenschaft die verhältnismässig grosse Beständigkeit der höheren Oxyde. $Fe_2O_3$ und $CeO_2$, deren Neigung Salze zu bilden, sowie die Oxydierbarkeit des Ferro- und Cerohydroxydes schon durch den Sauerstoff der Luft.

Praseodym- und Cobaltsuperoxyd sind viel unbeständigere Körper, sie zeigen nur geringe Neigung zur Salzbildung, entwickeln mit Salzsäure leicht Chlor und ausserdem mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, erfolgt bei beiden Sauerstoffentwicklung. Die geringste Neigung zur Bildung des höheren Oxydes endlich zeigen Nickel und Neodym; Salze sind in beiden Fällen kaum zu erhalten.

Vergleicht man nun die Löslichkeit der Sulfate von Nickel und Cobalt einerseits, sowie Neodym und Praseodym andererseits, so ergibt sich in letzterem Falle eine viel grössere Differenz als im ersteren, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

| t | 10° | 30° | 50° | 70° |
|---|---|---|---|---|
| $NiSO_4\ 7\ H_2O$ | 33 | 45 | 52 | 61.9 |
| $CoSO_4\ 7\ H_2O$ | 30.5 | 40 | 55.2 | 65.7 |
| $Nd_2(SO_4)_3\ 8\ H_2O$ | 8.0 | 5.0 | 3.5 | 2.8 |
| $Pr_2(SO_4)_3\ 8\ H_2O$ | 16.6 | 11.5 | 7.9 | 4.9 |

Bei einem Trennungsversuche durch Umkristallisieren der Sulfate würde man bei Neodym und Praseodym nach dieser Tabelle sicherlich viel eher zum Ziele gelangen wie bei Nickel und Cobalt.

Das Neodym wird, wenn bei Temperaturen unter 70° gearbeitet wird, bei der Fraktionierung in die Kristallisation gehen, also bequemer in reinem Zustande zu erhalten sein, als Praseodym. Bei den Sulfaten beobachtet man also das Umgekehrte von dem, was bei den Ammoniumdoppelnitraten vorliegt: hier geht nämlich des Neodym in die Mutterlaugen.

Um nun zu sehen, ob das Experiment Resultate liefert, welche mit den aus vorliegender Arbeit gezogenen Folgerungen in Einklang stehen, unterzog ich die mir zur Verfügung stehenden 300 gr. Didymsulfat, die völlig frei von anderen Substanzen waren, einer fraktionierten Kristallisation, und zwar in folgender Weise: Die wasserfreien Sulfate wurden jedesmal in Eiswasser gelöst, bei 30° unter starkem Rühren das Oktohydrat gefällt, von der Mutterlauge durch Abgiessen getrennt und aufs neue bei schwacher Rotglut entwässert. Bei einiger Uebung kann man diese Operation an einem Tage bequem 3—4 mal ausführen. Schon die 30. Fraktion zeigte eine ganz andere Färbung als das ursprüngliche Didymsulfat; die etwas schmutzig-violette Farbe geht allmählich in ein schönes, ziemlich intensives Himbeerrot über. Schliesslich erhielt

ich nach einigen sechzig Fraktionen 4 gr. eines Sulfates, dessen Lösung die Praseodymlinien noch als schwache Schatten zeigte, die überhaupt nur zu sehen waren, wenn man die Stelle im Spectrum genau kennt, an der die Absorptionsbanden sich befinden.

Ein Vergleich mit reinem Praseodym lieferte das Resultat, dass die Substanz im höchsten Falle noch 0.3% Praseodym enthalten konnte. Das Oxyd des so dargestellten Neodyms ist weisslich mit einem Stich ins Schiefergraue.

Auf jeden Fall führt dieses fraktionierte Fällen der Sulfate schneller zum Ziel reines Neodym zu gewinnen, wie das Umkristallisieren der Doppelnitrate, doch sind auch zu dieser Methode, wenn man auf entsprechende Ausbeute rechnen will, grosse Mengen von Ausgangsmaterial nötig.

---

## Anhang.

Anschliessend an vorliegende Arbeit möchte ich hier noch eine kurze Bemerkung anfügen zu einer Abhandlung des Herrn Nicol[1]) betitelt: „Uebersättigung und ihre Abhängigkeit von der Kristallform", welche während des Entstehens meiner Arbeit erschienen ist.

Derselbe behauptet nämlich, dass nur dann Uebersättigung und Ueberschmelzung eintreten könne, wenn, unter den Bedingungen des Experimentes, der gelöste

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie XV. 397.

Körper in mehreren allatropen Modifikationen auftreten kann.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass diese Behauptung den Thatsachen entschieden nicht entspricht; schon das einfachste Beispiel des bestuntersuchten Körpers, nämlich das Wasser, lehrt dies. Niemals ist bei — 5° ausser der hexagonalen eine zweite Modifikation des Eises beobachtet worden, und wie leicht ist es, Wasser auf — 5° bis — 10° zu unterkühlen. Bedingung ist nur, dass das Wasser vollkommen rein ist.

Andere Beispiele sind das Monokaliumphosphat und Monokaliumarsenat. Diese Salze, besonders das letztere, bilden ausserordentlich leicht übersättigte Lösungen, eine heiss gesättigte Lösung kann man auf 0° abkühlen, ohne dass Ausscheidung erfolgt; erst bei heftigem Schütteln tritt Kristallisation ein. Von einer zweiten Modifikation oder von einem Hydrat ist weder bei $KH_2PO_4$ noch beim $KH_2AsO_4$ etwas bekannt.

Wahrscheinlich würde Herr Nicol niemals auf den Gedanken gekommen sein, obigen Satz zu behaupten, wenn er eine richtige Definition für das Wort „Uebersättigung" aufgestellt hätte. Er spricht in der ganzen Abhandlung von übersättigten Lösungen schlechthin und erwähnt mit keinem Worte, dass eine Lösung nur in Bezug auf eine „Phase", nicht aber in Bezug auf einen der „Stoffe" übersättigt sein kann. Um klar zu legen, was ich eigentlich sagen will, führe ich noch ein instruktives Beispiel an mit einem Salze der Cergruppe:

Man löse in 100 gr. Eiswasser 8 gr. wasserfreies $Ce_2(SO_4)_3$, bringe das Kölbchen verschlossen in einen Thermostaten und erwärme langsam, unter Vermeidung

von Erschütterung auf 50°. Dann werfe man vorsichtig einige frisch bereitete Kristalle des Oktohydrates in die Lösung und erhalte die Temperatur eine Zeit lang konstant. Die Kristalle verschwinden nach kurzer Zeit.

Nun stelle man den Versuch an mit dem Pentahydrat. Die Nadeln fallen zunächst zu Boden; nach kurzer Zeit bemerkt man aber, wie in der Flüssigkeit Kriställchen entstehen, die nach einiger Zeit sich absetzen. Die Versuche gelingen nur, wenn die zum „Impfen“ benutzten Kristalle ganz frisch bereitet waren.

Was ist nun die Lösung, die solche Eigenschaften zeigt, ungesättigt oder übersättigt? Doch offenbar beides zu gleicher Zeit, es kommt bloss auf die feste Phase an, die man mit ihr in Berührung bringt.

Welche Wirkung die blosse Existenzfähigkeit des Oktohydrates haben soll auf die Eigenschaft der Lösung, Kristalle des Pentahydrates beim Impfen mit diesem Salze auszuscheiden, ist absolut nicht einzusehen. Das Oktohydrat hat mit der ganzen Erscheinung nicht das Mindeste zu thun und ähnlich ist es bei den Beispielen, welche Herr Nicol in seiner Abhandlung beschreibt.